



331141

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

PATENTE DE INVENCION

formulada el 13 de Septiembre de 1.955, con el núm. 331.141

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de HERCULES INCORPORATED, entidad norteamericana,
establecida en 910 Market Street, Wilmington, Delaware,
Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS FUNGICIDAS"

Esta invención se refiere a sales cuaternarias de amonio y a su uso en la represión de las enfermedades producidas por hongos y particularmente las enfermedades de aspecto polvoriento producidas por hongos en las plantas en desarrollo.

Las sales cuaternarias de amonio son tóxicas para los hongos y para la mayoría de los organismos inferiores, particularmente las bacterias, y como resultado, han encontrado amplia utilización como desinfectantes.

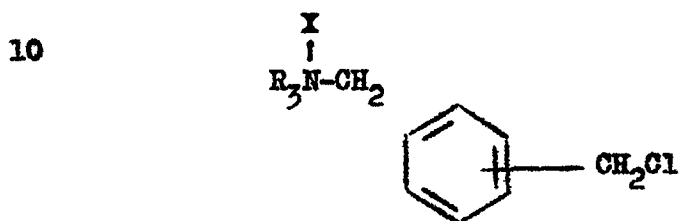
Las sales cuaternarias de amonio que se sabe que tienen

10
8.4.67.



5 estas propiedades tóxicas convenientes, normalmente también son tóxicas para las formas superiores de vida vegetal. De hecho, se sabe que muchas alquilaminas superiores son desfoliadoras para algunas plantas y que son altamente tóxicas para otras.

De conformidad con la presente invención, se ha descubierto ahora que una sal cuaternaria de amonio de la fórmula:



15 en la cual X es Cl o Br, y el grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$ es meta o para, y cada grupo R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 10 átomos de carbono, es un fungicida excelente que no tiene sustancialmente actividad fitotóxica.

20 El fungicida de la presente invención es una sal insoluble en agua que tiene una solubilidad menor de alrededor de una parte por cien de agua. Se aplica al lugar que se va a proteger de los hongos, en estado sólido finamente dividido, en forma de una dispersión coloidal o de polvo. Se aplica preferentemente como una dispersión en
25 agua utilizando un agente emulsificante no iónico para la producción de una dispersión adecuada para aspersión. La sal cuaternaria de amina de esta invención, que es insoluble en agua, depende para su efectividad, de que esté en un estado finamente dividido. Sin embargo, es útil en una
30 amplia gama de tamaños de partícula menores de alrededor

8.4.67.



de 149 micras y preferentemente menores de alrededor de 37 micras. No hay límite inferior crítico de tamaño de partícula.

5 Una composición dispersable adecuada es esencialmente la sal cuaternaria de amina mezclada con 1 a 50% de un agente humectante no iónico. Además la composición dispersable puede contener un vehículo sólido, igualmente finamente dividido, que tiene un tamaño de partícula menor de alrededor de 149 micras, tal como una arcilla, y esta composición se clasificará como un polvo humectable y será compuesta como es bien conocido en la técnica de los pesticidas, mezclando los componentes para formar una mezcla uniforme.

10

Las sales cuaternarias de amonio que son útiles en esta invención, tienen actividad fungicida sobresaliente cuando los grupos R son alquilo que tienen 8 a 10 átomos de carbono por cadena de alquilo. Además, la fitotoxicidad para la calabaza se aproxima a cero cuando R es igual a 8 átomos de carbono, y continúa en cero la fitotoxicidad cuando la longitud de la cadena del grupo R se incrementa hasta 10 o aún más, más allá del alcance de esta invención.

15

20

La actividad de los compuestos de la invención se muestra en los siguientes ejemplos.

25

EJEMPLO 1

Se hacen reaccionar individualmente tri-n-hexilamina, tri-n-heptilamina, tri-n-octilamina, tri-n-nonilamina, tri-n-decilamina y tri-n-dodecilamina, con cloruro de p-clorometilbencilo, mezclando 0,1 mol de la amina

30

8.4.67.



con 0,1 mol de cloruro de p-clorometilbencilo en 200 ml. de acetonitrilo (anhidro) y poniendo a reflujo a alrededor de 80°C. durante 48 horas. El producto de esta reacción es el cloruro cuaternario de amonio que se recupera como un jarabe viscoso, destilando el exceso de acetonitrilo al vacio. El cloruro cuaternario de amonio es soluble en benceno e insoluble en agua.

Cada una de las sales cuaternarias de amina, se obtiene con rendimiento cuantitativo y se encuentra libre de acetonitrilo.

Una composición de cada una de las sales cuaternarias de amonio se hace mezclando 0,05 g. de la sal cuaternaria de amonio con 0,02 g. de Tween-20 (derivado polioxietilénico de monolaurato de sorbita), un agente tensioactivo no iónico, y añadiendo alrededor de 5 ml. de acetona para fluidificar. Esta composición se usa para producir dispersiones acuosas de 0,05% de concentración en agua destilada (con relación a la sal cuaternaria de amonio) mezclando una porción de la composición dispersable con la cantidad apropiada de agua destilada, con agitación rápida.

Se hacen pruebas con las dispersiones acuosas sobre plantas de calabaza. Las plantas de calabaza (variedad Boston Marrow) se desarrollan en tiestos de plástico de 7,6 cm. y se usan como brotes con los cotiledones bien desarrollados y aplanados. Se rocían estos hasta que escurren, y se dejan secar. Esto deja un revestimiento de partículas de sal cuaternaria de amonio en la superficie. Las hojas se espolvorean después con esporas de *Erysiphe Cichoracearum* obtenidas de hojas de plantas de calabaza

30
8.4.67.



infectadas. Las plantas de control se espolvorean similar
mente con esporas, y todas las plantas se mantienen en in-
vernadero bajo condiciones de humedad para desarrollo has-
ta que aparece un buen desarrollo de hongos en las hojas
5 de los controles. Después de 10 a 20 días, se examinan
las plantas y se hace un recuento del número de colonias
de hongos que se han desarrollado. Se usan tres réplicas
en cada prueba. El índice de enfermedad se calcula divi-
diendo el número de colonias de hongos sobre las plantas
10 tratadas, entre el número de colonias sobre el control,
multiplicado por 100. Al mismo tiempo, se observa y se re-
gistra el porcentaje de daño en los cotiledones debido a
la sal cuaternaria de amonio.

Los resultados de estas pruebas son como si-
gue:

Prue- ba.-	R	Índice de Enfermedad		Daño %	
		0,05%	0,025%	0,05%	0,025%
A	n-C ₆	41	89	3	0
B	n-C ₇	41	36	2	0
C	n-C ₈	5	26	10	0
20 D	n-C ₉	0,9	18	0	0
E	n-C ₁₀	14	24	0	0
F	n-C ₁₂	63	37	0	0

Estos resultados muestran que las sales que
25 proporcionan el más bajo índice de enfermedad son aque-
llas en las cuales R queda en la escala de 8 a 10 átomos
de carbono, y que aquellas que tienen grupos R mayores de
8 átomos de carbono pueden usarse sin daño. Aunque el com-
puesto de 8 átomos de carbono muestra daños a una concen-
30 tración de 0,05%, es un poco menos efectivo para reprimir
8.4.67.



la enfermedad, sin que cause daños a una concentración de 0,025%.

EJEMPLO 2

5 Se obtiene tricaprillilamina de la General
Mills Company (bajo el nombre Alamine 336), que se descri-
be en su boletín técnico como una mezcla de aminas terci-
arias en las cuales los grupos R son n-C₈ y n-C₁₀, predomi-
nando los de n-C₈. El análisis por cromatografía en fase
10 vapor del material está en coincidencia con esta descrip-
ción. El equivalente de neutralización de la muestra usada
en las preparaciones descritas aquí, es 413. La sal cua-
ternaria de amonio de esta amina se prepara mezclando 0,1
mol de esta amina terciaria con 0,1 mol de cloruro de
15 p-clorometilbencilo en una mezcla de 100 ml. cada uno de
benceno y acetonitrilo y se pone a reflujo a 75-80°C. du-
rante 96 horas. Se destila el disolvente en un baño a
100°C., y el resto del disolvente se elimina a 90°C. al
vacío. El cloruro de tricaprillil-p-clorometilbencilamonio
20 así producido es un jarabe viscoso, con análisis igual a
12,1% de Cl (total), 5,73% (iónico).

Un concentrado de cloruro de tricaprillil-p-
clorometilbencilamonio y Tween 20 preparado como en el
ejemplo 1, y una cantidad menor de acetona, suficiente pa-
25 ra formar una solución transparente y homogénea, se dis-
persa en agua para formar dispersiones lechosas de concen-
traciones de 0,05% a 0,0125%, y éstas se evalúan frente
a plantas de calabaza como en el ejemplo 1. Los resulta-
dos se tabulan a continuación:

8.4.67.



Dispersiones de cloruro de tricaprilil-p-clorometilbencil-amonio

	<u>Dispersión</u>	<u>% de concentración</u>	<u>Indice de Enfermedad</u>	<u>% de daño</u>
5	A	0,05	0,1	0
	B	0,025	0,1	0
	C	0,0125	0,0	0

Los compuestos preferidos de esta invención son aquellos en los cuales X es cloro. La reacción de cloruro de p-clorometilbencilo con una amina terciaria que es menor que la del bromuro de p-clorometilbencilo, requiere una temperatura superior de reacción o un tiempo mayor de reacción para completarse. Las sales cloruro, siendo menores en peso molecular, también son más efectivas y más baratas de usarse.

Aunque las pruebas muestran que aquellas sales cuaternarias de amonio en las cuales los grupos R están en la escala de 8 a 10 átomos de carbono, son efectivas cuando los grupos R son iguales, estudios afines indican que los grupos R pueden ser diferentes y que el total de carbonos en los tres grupos R dentro de la escala de 8 a 10 átomos de carbono es de 27, en el punto de efectividad mayor. Los compuestos de meta y para-clorometilo son equivalentes.

Los concentrados de esta invención son composiciones transparentes y compatibles de la sal cuaternaria de amonio y una cantidad efectiva de un agente dispersante no iónico. El agente dispersante no iónico es uno en el cual la sal cuaternaria de amonio está en solución

8.4.67.



con o sin ayuda de un disolvente orgánico. Los agentes dispersantes no iónicos que son útiles son: aductos de octil o nonilfenol-óxido de etileno, v. gr., AF-100 (Hercules), Triton X-100, X-114 (Rohm & Haas Co); condensados de óxido de polietileno con aceites vegetales, v. gr., Emulphor EL 620 (Gen. Aniline & Film Corp.); fosfatos de alcanol de cadena larga, v. gr., Emcol AG-24-96, (Witco Chem. Co.); aductos de óxido de polietileno con condensados de un sólo ácido graso y sorbitán, v. gr., Tween 20 (Atlas). La cantidad de agente dispersante no iónico usado en el concentrado es aquella cantidad que producirá una dispersión acuosa útil, a partir del concentrado.

Cuando se desea un disolvente en la composición, el disolvente puede ser uno o más de los siguientes: acetona, alcoholes inferiores (de 1 a 5 átomos de carbono), xileno, isoforona, ciclohexanona, naftalenos metilados, glicoles, tales como etilenglicol o dietilenglicol, éter-alcoholes tales como etilcelosolve o etil-carbitol, y ésteres glicólicos, tales como dietilenglicol, éter dimetilico o éter dietílico. La cantidad de disolvente, cuando se utiliza, se encuentra en la escala de uno por ciento a noventa por ciento de la composición.

El concentrado también puede usarse como un polvo humectable que es esencialmente un concentrado de la sal cuaternaria de amonio y un agente dispersante o humectante no iónico diluido con un vehículo sólido, insoluble en agua, finamente dividido, tal como cualquiera de las diversas arcillas comúnmente usadas en los polvos humectables utilizados en la técnica de los insecticidas. La can

8.4.67.



tividad de vehículo será generalmente, de alrededor de 25 por ciento a 90 por ciento de la composición total del concentrado.

5 Las composiciones de esta invención se utilizan como dispersiones acuosas o como polvos. Las dispersiones acuosas son controladas más fácilmente y serán aquellas en las cuales los compuestos de esta invención están en la escala de 0,15 por ciento a 0,025 por ciento de la dispersión acuosa, dependiendo del cultivo que se
10 trate.

Las composiciones de esta invención se utilizan para combatir las enfermedades de aspecto polvoriento producidas por hongos, de todas las clases de cultivos, incluyendo calabazas, calabacines, manzanas, melones, frí
15 joles, plantas ornamentales y viñedos. Las composiciones de la presente invención son particularmente efectivas en manzanos y no causan daño al fruto cuando se utilizan en la escala de dilución que se señaló anteriormente.

La presente solicitud que corresponde a la pre
20 sentada en los Estados Unidos de América, el 3 de Enero de 1.966, bajo el número 517.968, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

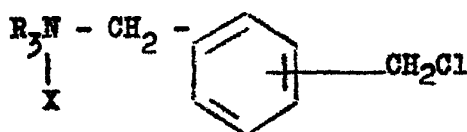
24
8.4.67.

Los puntos de invención propia y nueva que se



presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un fungicida no fitotóxico, dispersable en agua, caracterizado porque comprende un compuesto de la fórmula:



en la cual X es Cl o Br y cada uno de los grupos R es un grupo alquilo que tiene de 8 a 10 átomos de carbono, y el grupo $-CH_2Cl$ está en la posición meta o para.

10 2.- El fungicida no fitotóxico, dispersable en agua de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque comprende un agente dispersante no iónico.

15 3.- El fungicida no fitotóxico, dispersable en agua de conformidad con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque comprende un vehículo inerte sólido, finamente dividido.

20 4.- Un procedimiento para preparar el compuesto definido en la reivindicación 1, caracterizado porque comprende hacer reaccionar una amina terciaria con cloruro de meta- o para-clorometilbencilo.

25 5.- El procedimiento para preparar el compuesto definido en la reivindicación 1, caracterizado porque comprende hacer reaccionar una tri-n-alquilamina, en la cual el grupo alquilo contiene de 8 a 10 átomos de carbono, con cloruro de meta- o para-clorometilbencilo.

8.4.67.



6.- Un procedimiento para preparar compuestos fungicidas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

5

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

15 ABR. 1967

P. A.

Alberto G. S.
F. S. S.